

<p>99-036149/04</p> <p>BASF AG</p> <p>97.06.09 97DE-1024199 (98.12.10) C08G 18/38, B01F 17/14, 17/52, C08G 18/73, 18/77, C08L 75/04, C09D 175/04, 7/02, C08G 18/78, 18/75, C07D 273/04, C07F 9/09</p> <p>Emulsifier, useful for production of water dispersible polyisocyanate(s) - comprises an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanate and a phosphoric acid ester, and has improved dispersibility (Ger)</p> <p>C99-011027</p> <p>Addnl. Data: TREIBER R, RENZ H, HAEBERLE K, DANNENFELS D</p>	<p>A82 E19 F06 G02 (A25</p> <p>A81 A87 G03)</p> <p>BADI 97.06.09</p> <p>*DE 19724199-A1</p>
<p>An emulsifier (I) comprises (A) an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanate; and</p> <p>(B) a phosphoric acid ester.</p> <p>Also claimed are: (i) a water emulsifiable isocyanate (II) treated with emulsifier (I) or a mixture of (I) and (A) or (B) containing 0.02-3 moles of groups derived from (B) per kg of (I), or mixture of (I) with (A) or (B);</p> <p>(ii) a mixture (III) of (II) and an aqueous dispersion of polyurethane or radically polymerised polymers;</p> <p>(iii) a process for coating, bonding or impregnating objects with the</p>	<p>A(5-G1E1, 8-D4A, 12-A5F, 12-B1K, 12-G) E(5-G8, 5-G9C) F(3-C, 3-E1) G(2-A2H, 3-B2E4)</p> <p>mixture (III), whereby (III) is mixed no earlier than 48 hours before processing the object; and</p> <p>(iv) the resulting treated object.</p> <p><u>USE</u></p> <p>The emulsifier is useful for the preparation of water dispersible polyisocyanate resins, for use as crosslinking agents and additives for adhesives, coating materials and impregnating agents.</p> <p><u>ADVANTAGE</u></p> <p>The emulsifier has improved dispersibility and does not require an added solvent.</p> <p><u>PREFERRED COMPOSITION</u></p> <p>The polyisocyanate (A) is derived from isophorone-diisocyanate, hexamethylene-diisocyanate and (B) is of formula:</p> <p>$(HO)_x(RO)_3P=O$ (I);</p> <p>x = 1 or 2;</p> <p>R = alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl, optionally contains O,N or S</p> <p>DE 19724199-A+</p>

linkages.

The water emulsifying isocyanate (II) contains 1-6 mol NCO groups per kg.

EXAMPLE

200 g of a phosphoric acid ester; prepared by reacting an alkoxylated fatty alcohol: $(R-(EO)_{12}PO_4)-OH$

$R = CH_3-(CH_2)_{13}-15;$

$EO = -CH_2-CH_2-O;$

$PO = CH_2-CH(CH_3)-O$

with phosphoric acid anhydride; having an acid equivalent weight of 386 g/mol was mixed with 25.0 g triethylamine.

100 g of the resulting mixture was mixed with 666 g of a polyisocyanate (NCO group content 22.0 %; viscosity 2800 mPa at 23 °C) at 50 °C for 30 minutes to yield a yellow resin having an NCO content of 18.5 wt.% and a viscosity of 6300 mPa at 23 °C. The resulting resin was completely emulsified in deionised water in 302 seconds.

In comparison a water dispersible polyisocyanate resin prepared according to EP-206059 took 550 s to disperse completely in deionised water. (KB).
(5pp2370DwgNo.0/0)

DE 19724199-A

PT 48078
WO 98/56843

15



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 24 199 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 197 24 199.9
⑱ Anmeldetag: 9. 6. 97
④③ Offenlegungstag: 10. 12. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/38
C 08 G 18/73
C 08 G 18/75
C 08 G 18/78
C 08 G 18/77
B 01 F 17/14
B 01 F 17/52
C 09 D 7/02
C 09 D 175/04
C 07 F 9/09
C 07 D 273/04
C 08 L 75/04

DE 197 24 199 A 1

// C07F 7/22

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Treiber, Reinhard, 69181 Leimen, DE; Renz, Hans,
Dr., 67149 Meckenheim, DE; Häberle, Karl, Dr.,
67346 Speyer, DE; Dannenfelser, Dirk, 67591
Mörstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ④④ Emulgatoren
④⑦ Emulgatoren (E) aus
a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen
Polyisocyanaten und
b) sauren Estern der Phosphorsäure.

DE 197 24 199 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Emulgatoren (E) aus

- 5 a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und
b) sauren Estern der Phosphorsäure.

Weiterhin betrifft die Erfindungen Mischungen aus dem Emulgator (E) und weiteren Polyisocyanaten, Mischungen aus wässrigen Polymerdispersionen und dem Emulgator (E) sowie Gegenstände, die mit den letztgenannten Mischungen beschichtet, verklebt oder imprägniert sind.

10 Gebrauchseigenschaften wäßriger Dispersionen werden verbessert durch Zusatz von Polyisocyanaten.

Um eine einwandfreie Funktion der Isocyanate zu gewährleisten, ist es nötig, daß das Isocyanat homogen in die zu verbessernde Dispersion eingemischt wird.

Bei den Isocyanaten, die z. B. nach der Lehre der EP-A-206 059 oder der EP 486 881 hergestellt sind, ist ein sehr sorgfältiges Einrühren erforderlich, d. h. es bedarf, wenn die Vermischung innerhalb kurzer Zeit abgeschlossen sein soll, eines Rührorgans, das in der Lage ist, hohe Scherkräfte zu übertragen oder bei Verwendung eines einfacheren Rührorgans entsprechend längerer Mischzeiten.

Ein leichteres Einrühren gewährleisten Lösungen von hydrophil modifizierten Isocyanaten in Lactonen oder cyclischen Kohlensäureestern, wie in der EP-A 697 424 beschrieben. Diese Systeme haben jedoch den Nachteil, daß in die Dispersionen ein Lösungsmittel eingeschleppt wird.

Aufgabe der Erfindung war daher, ein wasseremulgierbares Polyisocyanat zur Verfügung zu stellen, das mit geringem oder gar ohne Rühraufwand in der zu verbessernden Dispersion emulgierbar ist.

Demgemäß wurde der oben definierte Emulgator (E), Mischungen aus dem Emulgator (E) und weiteren Polyisocyanaten, Mischungen aus wässrigen Polymerdispersionen und dem Emulgator (E) sowie Gegenstände, die mit der letztgenannten Mischung beschichtet, verklebt oder imprägniert sind, gefunden.

25 Polyisocyanate (a), die sich für die Herstellung der Emulgatoren (E) eignen, sind übliche Polyisocyanate mit einer arithmetischen mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können alleine oder im Gemisch vorliegen.

Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Tolylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Als übliche höherfunktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

45 (a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-Isocyanatoalkyl- bzw. Tris-Isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

50 (b) Uretidiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Uretidiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.

55 (c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

60 (d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

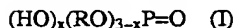
65 (e) Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriengruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

(f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat und insbesondere deren Isocyanurate und Biurete.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen der Emulgatoren (E) werden die o.a. Polyisocyanate umgesetzt mit sauren Estern der Phosphorsäure (b), d. h. Mono- oder Diester der ortho-Phosphorsäure.

Geeignete Phosphorsäureester (b) sind solche der Formel (I)



mit

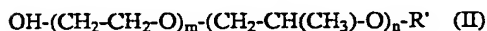
$x = 1$ oder 2 und

$R =$ Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkyl, Cycloalkyl. Bevorzugt C_4 - bis C_8 -Alkyl, Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} Aryl, Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{15} -Aralkyl,

wobei im Falle von $x = 1$ die Gruppen R gleich oder verschieden sein können.

Die Gruppen R können auch durch Heteroatome wie O, N, S unterbrochen sein. Die Gruppen R sollen jedoch keine mit Isocyanat reaktiven Gruppen wie z. B. NH, OH, SH, COOH tragen.

Besonders bevorzugt leiten sich die Reste R von Fettsäurealkoholen oder alkoxylierten Fettsäurealkoholen ab und stehen beispielsweise für solche der allgemeinen Formel (II)



mit

$R' = C_1$ - bis C_{20} -, bevorzugt C_{10} - bis C_{20} -Alkyl

$m = 1$ bis 50

$n = 1$ bis 50 .

Die Wiederholungseinheiten im Rest der Formel (II) $-(CH_2-CH_2-O)_m$ und $(CH_2CH(CH_3)-O)_n$ können sowohl statistisch verteilt als auch in Form von Blöcken vorliegen.

Wir vermuten, daß bei der Herstellung der Emulgatoren (E) durch Umsetzung der Polyisocyanate (a) mit den sauren Estern der Phosphorsäure (b) die Hydroxylgruppen der Komponente (b) mit den NCO-Gruppen der Komponente (a) in einer Additionsreaktion unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert.

Setzt man die Komponenten (a) und (b) in solchen Mengenverhältnissen (V) ein, daß das Verhältnis (V) NCO-Gruppen zu Phosphorsäureestergruppen $1 : 1$ oder kleiner ist. So erhält man einen Emulgator (E), der frei von NCO-Gruppen ist. Ein solcher Emulgator (E) kann selbstverständlich nicht mehr selbst zur Molekulargewichtserhöhung und damit Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der wässrigen Polymerdispersionen beitragen. Deshalb ist es erforderlich, ihn in Form einer Mischung einzusetzen, enthaltend

- einen Emulgator (E) und
- aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate (B), welche gleich oder verschieden sind von denen, aus denen der Emulgator (E) aufgebaut ist.

Als Polyisocyanate (B) kommen alle diejenigen in Betracht, die auch zur Herstellung des Emulgators (E) eingesetzt werden können.

Erhöht man das Verhältnis (V) auf Werte über $1 : 1$, werden zunächst teilweise auch solche Emulgatoren (E) gebildet, die selbst NCO-Gruppen tragen und mit wachsendem Verhältnis (V) in zunehmendem Maße auch Gemische aus diesen Emulgatoren (E) und nicht abreagierten Polyisocyanaten (a) gebildet.

Zur Abmischung wässriger Polymerdispersionen werden besonders wirksam solche Emulgatoren (E) oder Mischungen, enthaltend Emulgatoren (E) und ein oder beide Polyisocyanate (a) oder (B), eingesetzt, die vorzugsweise einen Gehalt an Gruppen, abgeleitet von Phosphorsäureestern (b), von $0,02$ bis 3 bevorzugt $0,1$ bis 1 mol pro kg Emulgatoren (E), oder, falls die Emulgatoren (E) als Mischungen mit Polyisocyanaten (a) oder (B) vorliegen, pro kg dieser Mischungen, enthalten.

Emulgatoren (E), oder Mischungen aus Emulgator (E) und Polyisocyanaten (a) oder (B), die diesen vorstehend genannten Gehalt an Gruppen, abgeleitet von Phosphorsäureestern (b) aufweisen, werden nachfolgend kurz "Wasseremulgierbare Polyisocyanate" genannt.

Die wasseremulgierbaren Isocyanate weisen mit Vorteil einen Gehalt an NCO-Gruppen von 1 bis 6 , bevorzugt von 2 bis 5 mol pro kg auf.

Werden andere hydrophile Gruppen wie z. B. nichtionisch-hydrophile Gruppen wie Polyethylenoxide oder ionische Gruppen wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen mitverwendet, so sollen nicht mehr als 15 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten bzw. nicht mehr als 2 mol/kg Ausgangsisocyanat chemisch an das Isocyanat gebundene Carboxyl-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen mitverwendet werden. Die Mitverwendung anderer hydrophiler Gruppen ist jedoch i. a. nicht erforderlich.

Die Umsetzung der Phosphorsäureester (b) mit den Polyisocyanaten (a) erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C und ggf. unter Verwendung von Katalysatoren, wie sie bei der Bildung von Urethanen verwendet werden, z. B. Dibutylzinndilaurat oder Diazabicyclooctan. Im Allgemeinen wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt.

Es ist vorteilhaft, die Phosphorsäureester vor oder nach der Umsetzung mit dem Isocyanat durch Neutralisation mit Basen wenigstens teilweise in Salzgruppen zu überführen. Als Basen sind hierbei bevorzugt tertiäre Amine, die keine weiteren gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen wie OH, NH, SH oder COOH-Gruppen tragen, zu verwenden. Geeignet sind z. B. Trialkylamine wie Triethylamin.

Die Amine können in solchen Mengen zugesetzt werden, daß 0,1 bis 100 Mol%, bevorzugt 10 bis 100 Mol%, der sauren Gruppen des Phosphorsäureesters neutralisiert sind.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen in Substanz. Weiterhin ist es möglich, bei der Synthese gegenüber NCO inerte Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, insbesondere cyclische Carbonate, Amide oder Lactame zu verwenden.

Falls es für die Herstellung der vorstehend definierten wasseremulgierbaren Isocyanate erforderlich ist, die Emulgatoren (E) zusätzlich mit Polyisocyanat (B) abzumischen, weil erstere keine oder in zu geringem Umfang NCO-Gruppen tragen oder unumgesetztes Polyisocyanat (a) enthalten, so kann diese Abmischung zu einem beliebigen Zeitpunkt nach der Herstellung der Emulgatoren (E) erfolgen.

Die Wasseremulgierbaren Polyisocyanate eignen sich als Zusatzmittel, d. h. als Vernetzungsmittel, für wäßrige Polymerdispersionen, insbesondere für Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren. Sie eignen sich besonders als Zusatzmittel für Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel auf Basis wäßriger Dispersionen insbesondere von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren.

Sie können auch alleine, z. B. zur Ausrüstung von Textilien verwendet werden (s. z. B. DE-A-44 15 451).

Die Vermischung der Wasseremulgierbaren Polyisocyanate und wässrigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren sollte nicht früher als 48 h vor der Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit dieser Mischung vorgenommen werden.

Die erhaltenen Imprägnierungs-, Beschichtungsmittel und Klebstoffe weisen eine nur unwesentlich erhöhte Hydrophilie auf.

Beispiele

Polyisocyanat PI I

Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von HDI hergestelltes, Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22,0% und einer Viskosität bei 23°C von 2800 mPas.

Vergleichsbeispiel (nach EP 206 059)

90 Teile PI I werden mit 10 Teilen eines auf Methanol gestarteten Polyethylenoxidalkohols des Molgewichts 1100 g/mol bei 100°C während 150 min gerührt.

Man erhält ein klares, gelbliches Harz mit einem Gehalt an EO-Einheiten von 10 Gew.-% und einem NCO-Gehalt von 19,1 Gew.-%.

Beispiel 1

200 g eines sauren Phosphorsäureesters, der durch Reaktion eines alkoxylierten Fettalkohols der Zusammensetzung $R-(EO)_{12}PO_6-OH$ mit $R = CH_3-(CH_2)_{13-15}$ ($EO = -CH_2-CH_2-O-$; $PO = -CH_2-CH(CH_3)-O-$) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten wurde und der ein Säureäquivalentgewicht von ca. 386 g/mol aufweist, wurden mit 25,0 g Triethylamin (TEA) versetzt.

100 g dieser Mischung wurden mit 666 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,5 Gew.-% (4,40 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C von 6300 mPas.

Beispiel 2

20 g eines Gemisches von Mono- und Dibutylphosphat (40 mol% Mono) wurden mit 8 g TEA gemischt.

20 g der Mischung wurden mit 200 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 19,0 Gew.-% (4,52 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C von 9000 mPas.

Beispiel 3

20 g eines Gemisches von Mono- und Di-(2-ethylhexyl)phosphat (45 mol% Mono) wurden mit 6,5 g TEA gemischt.

20 g der Mischung wurden mit 200 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,3 Gew.-% (4,36 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C von 6700 mPas.

Prüfung

Draht-Tropfen-Versuche zum Ermitteln der Lösegeschwindigkeit von wasseremulgierbaren Isocyanaten Versuchsbeschreibung:

Ein Kupfer-Draht mit dem Durchmesser von ca. 120 µm wird am Ende zu einem Haken von etwa gleichem Innendurchmesser gebogen. Der Haken wird mit Isocyanat benetzt und unmittelbar danach in ein mit entionisiertem Wasser gefülltes Glasrohr gehängt (Durchmesser min. 2 cm, Länge min. 25 cm). Die Zeit vom Eintauchen bis zum kompletten Emulgieren des Isocyanates wird gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Messung	Vergleich	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
	(sec)	(sec)	(sec)	(sec)
1	600	330	140	115
2	510	340	150	110
3	590	320	165	120
4	570	240	150	100
5	500	280	145	110
Mittelwert	550	302	150	111

Patentansprüche

1. Emulgatoren (E) aus
 - a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und
 - b) sauren Estern der Phosphorsäure.
2. Emulgatoren (E) nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Polyisocyanat (a) um Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder davon abgeleitete Polyisocyanate handelt.
3. Emulgatoren (E) nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem sauren Ester der Phosphorsäure (b) um eine Verbindung der Formel (I)

$$(HO)_x(RO)_{3-x}P=O \quad (I)$$
 mit

$$x = 1 \text{ oder } 2 \text{ und}$$

$$R = \text{Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl,}$$
 wobei die Gruppen R auch durch die Heteroatome O, N oder S unterbrochen und im Falle von $x = 1$ gleich oder verschieden sein können, handelt.
4. Wasseremulgierbare Isocyanate, bei denen es sich um Emulgatoren (E), oder Mischungen aus Emulgator (E) und Polyisocyanaten (a) oder (B) handelt, die einen Gehalt an Gruppen, abgeleitet von sauren Estern der Phosphorsäure, von 0,02 bis 3 mol pro kg Emulgatoren (E), oder, falls die Emulgatoren (E) als Mischungen mit Polyisocyanaten (a) oder (B) vorliegen, pro kg dieser Mischungen, enthalten.
5. Wasseremulgierbare Isocyanate gemäß Anspruch 4, enthaltend 1 bis 6 mol NCO-Gruppen pro kg.
6. Mischungen aus
 - Wasseremulgierbaren Polyisocyanaten gemäß Anspruch 4 oder 5 und
 - wässrigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren.
7. Verfahren zur Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit einer Mischung gemäß Anspruch 6, wobei man die Vermischung der wasseremulgierbaren Polyisocyanaten und wässrigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren nicht früher als 48 h vor der Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit dieser Mischung vornimmt.
8. Gegenstände, welche nach dem Verfahren nach Anspruch 7 hergestellt sind.

- Leerseite -